

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2001-144044**

(43)Date of publication of application : **25.05.2001**

---

(51)Int.Cl.

H01L 21/304  
B24B 37/00  
C23F 1/18  
C23F 1/26  
H01L 21/306  
// H01L 21/3205

---

(21)Application number : **11-321720**

(71)Applicant : **HITACHI CHEM CO LTD**

(22)Date of filing : **11.11.1999**

(72)Inventor : **UCHIDA TAKESHI  
KAMIGATA YASUO  
TERASAKI HIROKI  
KURATA YASUSHI  
IGARASHI AKIKO**

---

**(54) METAL POLISHING FLUID AND POLISHING METHOD USING IT**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a metal polishing fluid which can realize the high CMP speed of tantalum and tantalum oxide, realize high flatness, reduce a dishing value and an erosion value, and form the flush pattern of a metal film with high reliability, and to provide a polishing method using the fluid.

**SOLUTION:** A board on which a film to be polished is formed is pressed against a polishing cloth on a polishing surface plate and, in that state, the polishing surface plate and the board are moved relatively to each other while a metal polishing fluid containing fluorine-containing compound and water is supplied to the polishing cloth.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-144044

(P2001-144044A)

(43) 公開日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 C 3 C 0 5 8
			6 2 2 D 4 K 0 5 7
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H 5 F 0 3 3
C 2 3 F 1/18		C 2 3 F 1/18	5 F 0 4 3
1/26		1/26	

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-321720

(22) 出願日 平成11年11月11日 (1999. 11. 11)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 内田 剛

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式

会社総合研究所内

(72) 発明者 上方 康雄

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式

会社総合研究所内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 タンタルや窒化タンタルの高いCMP速度を発現し、高平坦化、ディッシング量低減及びエロージョン量低減を可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法を提供する。

【解決手段】 含フッ素化合物及び水を含有する金属用研磨液。研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 含フッ素化合物及び水を含有する金属用研磨液。

【請求項 2】 含フッ素化合物が、有機フッ素化合物、無機フッ素化合物、及びそれらのアンモニウム塩から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の金属用研磨液。

【請求項 3】 金属の酸化剤をさらに含む請求項 1 または請求項 2 に記載の金属用研磨液。

【請求項 4】 酸化金属溶解剤をさらに含む請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項 5】 金属表面に対する保護膜形成剤をさらに含む請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項 6】 水溶性高分子をさらに含む請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項 7】 金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 3 ないし請求項 6 のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項 8】 酸化金属溶解剤が、有機酸から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 4 ないし請求項 7 のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項 9】 保護膜形成剤が、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも 1 種である請求項 5 ないし請求項 8 のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項 10】 水溶性高分子が、ポリアクリル酸もしくはその塩、ポリメタクリル酸もしくはその塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンからなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 6 ないし請求項 9 のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項 11】 水溶性高分子の重量平均分子量が 500 以上の重量平均分子量が異なる少なくとも 2 種以上を用いる請求項 6 ないし請求項 10 のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項 12】 請求項 1 ないし請求項 11 のいずれかに記載の金属用研磨液に砥粒を 1 重量%以下含む金属用研磨液。

【請求項 13】 研磨される金属膜が、銅及び銅合金のバリア層である請求項 1 ないし請求項 12 のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項 14】 上記バリア層が、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル合金である請求項 13 に記載の金属用研磨液。

【請求項 15】 研磨定盤の研磨布上に請求項 1 ないし請求項 14 のいずれかに記載の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜

を研磨する研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に半導体デバイスの配線工程における金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路（以下 LSI と記す）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（以下 CMP と記す）法もその一つであり、LSI 製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第 4944836 号に開示されている。

【0003】また、最近では LSI を高性能化するために、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜を CMP により除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平 2-278822 号公報に開示されている。

【0004】金属の CMP の一般的な方法は、円形の研磨定盤（プラテン）上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（以下研磨圧力と記す）を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

【0005】CMP に用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなっており必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず酸化によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMP の進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌（Journal of Electrochemical Society）の第 138 巻 11 号（1991 年発行）の 3460～3464 頁に開示されている。

【0006】CMP による研磨速度を高める方法として酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであると解釈できる。但し、凹部の金属膜表面の

酸化層も溶解（以下エッチングと記す）されて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッチングが進行してしまい、平坦化効果が損なわれることが懸念される。これを防ぐためにさらに保護膜形成剤が添加される。酸化金属溶解剤と保護膜形成剤の効果のバランスを取ることが重要であり、凹部の金属膜表面の酸化層はあまりエッチングされず、削り取られた酸化層の粒が効率良く溶解されCMPによる研磨速度が大きいことが望ましい。

【0007】このように酸化金属溶解剤と保護膜形成剤を添加して化学反応の効果を加えることにより、CMP速度（CMPによる研磨速度）が向上すると共に、CMPされる金属層表面の損傷（ダメージ）も低減される効果が得られる。

【0008】しかしながら、従来の固体砥粒を含む金属用研磨液を用いてCMPによる埋め込み配線形成を行う場合には、（1）埋め込まれた金属配線の表面中央部分が等方的に腐食されて皿の様に窪む現象（以下ディッシングと記す）の発生、（2）固体砥粒に由来する研磨傷（スクラッチ）の発生、（3）研磨後の基体表面に残留する固体砥粒を除去するための洗浄プロセスが複雑であること、（4）固体砥粒そのものの原価や廃液処理に起因するコストアップ、等の問題が生じる。

【0009】ディッシングや研磨中の銅合金の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及びBTA（ベンゾトリアゾール）を含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は例えば特開平8-83780号公報に記載されている。

【0010】銅または銅合金のダマシン配線形成やタングステン等のプラグ配線形成等の金属埋め込み形成においては、埋め込み部分以外に形成される層間絶縁膜である二酸化シリコン膜の研磨速度も大きい場合には、層間絶縁膜ごと配線の厚みが薄くなるシニングが発生する。その結果、配線抵抗の増加やパターン密度等により抵抗のばらつきが生じるために、研磨される金属膜に対して二酸化シリコン膜の研磨速度が十分小さい特性が要求される。そこで、酸の解離により生ずる陰イオンにより二酸化シリコンの研磨速度を抑制することにより、研磨液のpHを $pK_a - 0.5$ よりも大きくする方法が提唱されている。この技術は、例えば特許第2819196号公報に記載されている。

【0011】一方、配線の銅或いは銅合金等の下層には、層間絶縁膜中への銅拡散防止のためにバリア層として、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等が形成される。したがって、銅或いは銅合金を埋め込む配線部分以外では、露出したバリア層をCMPにより取り除く必要がある。しかし、これらのバリア層導体膜は、銅或いは銅合金に比べ硬度が高い

ために、銅または銅合金用の研磨材料の組み合わせでは十分なCMP速度が得られない場合が多い。そこで、銅或いは銅合金を研磨する第1工程と、バリア層導体を研磨する第2工程からなる2段研磨方法が検討されている。

【0012】銅或いは銅合金を研磨する第1工程と、バリア層を研磨する第2工程からなる2段研磨方法では、被研磨膜の硬度や化学的性質が異なるために、研磨液のpH、砥粒及び添加剤等の組成物について、かなり異なる性質のものが検討されている。バリア層として用いられるタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物は、化学的に安定でエッチングが難しく、室温でエッチングが可能な化合物は、含フッ素化合物のみであるとされている。但し、含フッ素化合物のみではタンタルや窒化タンタルの高いCMP研磨速度は得られないとされており、砥粒と含フッ素化合物を共に含有する研磨液を用いたバリア層の研磨技術が開発されている。この技術は、例えば特開平10-67986号公報に開示されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の金属膜研磨用の固体砥粒を主成分として含む研磨剤を用いてCMPにより配線及びプラグを形成する場合、少なくとも以下の（1）～（6）に挙げる問題が発生している。

（1）絶縁膜に形成された溝の内部に埋め込まれる金属配線の表面中央部分が周辺部分よりも過剰に研磨されて凹む現象（ディッシング）及び配線部周囲の絶縁膜表面が研磨される現象（以後エロージョンと記す）の発生、

（2）研磨用の固体砥粒による研磨傷（スクラッチ）の発生、（3）CMP後のウエハ表面に研磨砥粒が多数残留することに由来する洗浄プロセス増加、（4）砥粒の製造コスト、パッド上の砥粒目詰まり等に由来するCMPに用いる消耗品のコスト高、（5）研磨剤供給系での砥粒沈殿防止機構、砥粒使用に伴うクリーンルーム内の発塵低減機構、廃液処理等を必要とする、（6）リサイクルが容易でなくコスト高であること。上記の問題点は全て高濃度の研磨砥粒を含む研磨剤によってCMPを行うことが原因となっている。しかし、バリア層として用いられるタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物は、化学的に安定でエッチングが難しく、硬度が高いために機械的な研磨も銅または銅合金ほど容易ではなく、砥粒の硬度を上げる必要があるとされている。そこで砥粒の硬度を上げた場合には、銅または銅合金に研磨キズが発生して電気特性不良の原因になったり、砥粒の粒子濃度を高くした場合には、二酸化シリコン膜の研磨速度が大きくなってしまいエロージョンが発生するという問題があった。さらに、含フッ素化合物はバリア層のみならず二酸化シリコン膜をもエッチングしてしまうため、砥粒と含フッ素化合物を共に含有

する研磨液を用いたバリア層の研磨方法ではエロージョンが増大するという問題があった。本発明は、タンタルや窒化タンタルの高いCMP速度を発現し、高平坦化、ディッシング量低減及びエロージョン量低減を可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法を提供するものである。また、本発明は、銅または銅合金とバリア層導体とを連続して効率的に研磨を行うことができ、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする基板の研磨方法を提供するものである。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1) 含フッ素化合物及び水を含有する金属用研磨液である。(2) 含フッ素化合物が、有機フッ素化合物、無機フッ素化合物、及びそれらのアンモニウム塩から選ばれた少なくとも1種である請求項1に記載の金属用研磨液、(3) 金属の酸化剤をさらに含む上記(1)または(2)に記載の金属用研磨液、(4) 酸化金属溶解剤をさらに含む上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の金属用研磨液、(5) 金属表面に対する保護膜形成剤をさらに含む上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の金属用研磨液、(6) 水溶性高分子をさらに含む上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の金属用研磨液、(7) 金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれる少なくとも1種である上記(3)ないし(6)のいずれかに記載の金属用研磨液、(8) 酸化金属溶解剤が、有機酸から選ばれる少なくとも1種である上記(4)ないし(7)のいずれかに記載の金属用研磨液、(9) 保護膜形成剤が、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも1種である上記(5)ないし(8)のいずれかに記載の金属用研磨液、(10) 水溶性高分子が、ポリアクリル酸もしくはその塩、ポリメタクリル酸もしくはその塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンからなる群から選ばれた少なくとも1種である上記(6)ないし(9)のいずれかに記載の金属用研磨液、(11) 水溶性高分子の重量平均分子量が500以上の重量平均分子量が異なる少なくとも2種以上を用いる上記(6)ないし(10)のいずれかに記載の金属用研磨液、(12) 上記(1)ないし(11)のいずれかに記載の金属用研磨液に砥粒を1重量%以下含む金属用研磨液、(13) 研磨される金属膜が、銅及び銅合金のバリア層である上記(1)ないし(12)のいずれかに記載の金属用研磨液、(14) 上記バリア層が、タンタル、窒化タンタル、タンタル合金、その他のタンタル合金である上記(13)に記載の金属用研磨液である。また、本発明は、(15) 研磨定盤の研磨布上に上記(1)ないし(14)のいずれかに記載の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研

磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法である。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明の金属用研磨液は、含フッ素化合物及び水を含有する。本発明で使用する含フッ素化合物としては、有機フッ素化合物もしくは無機フッ素化合物、及びそれらのアンモニウム塩から選ばれた少なくとも1種が好ましく、F-酪酸、F-ヘキサン酸、F-オクタン酸、F-デカン酸、F-ドデカン酸、トリフルオロアクリル酸、ペンタフルオロ安息香酸及びそれらのアンモニウム塩から選ばれた少なくとも1種が好ましい。本発明における金属用研磨液は、さらに金属の酸化剤を含有することができる。本発明で使用する酸化剤としては、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれた少なくとも1種が好ましい。本発明における金属用研磨液は、さらに金属表面に対する保護膜形成剤を含有することができる。本発明で使用する保護膜形成剤は金属表面に保護膜を形成するもので、保護膜形成剤としては、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも1種が好ましい。本発明における金属用研磨液は、さらに水溶性高分子を含有することができる。本発明で使用する水溶性高分子としては、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル及びその塩、及びビニル系ポリマから選ばれる少なくとも1種が好ましい。本発明における金属用研磨液は、さらに必用に応じて少なくとも1種類以上の有機酸等の酸化金属溶解剤や砥粒を含有することができる。本発明の金属用研磨液を用いて銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれる少なくとも1種の金属層を含む積層膜からなる金属膜を研磨する工程によって少なくとも金属膜の一部を除去することができる。本発明の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨することができる。

【0016】本発明では含フッ素化合物を用いることによりタンタル、窒化タンタルの高い研磨を発現する金属用研磨液とそれを用いた基板の研磨方法を提供することができる。本発明における金属用研磨液のpHは、9を超えて大きいと二酸化シリコン膜のCMP速度が大きくなる。pHは酸の添加量により調整することができる。また、アンモニア、水酸化ナトリウム、テトラメチルアンモニウムハイドライド等のアルカリ成分の添加によっても調整可能である。必要に応じて、金属の酸化剤、水溶性高分子、砥粒を添加してもよい。

【0017】本発明においては、表面に凹部を有する基体上に銅、銅合金(銅/クロム等)を含む金属膜を形成・充填する。この基体を本発明による金属用研磨液を用いてCMPすると、基体の凸部の金属膜が選択的にCM

Pされて、凹部に金属膜が残されて所望の導体パターンが得られる。本発明の金属用研磨液では、実質的に固体砥粒を含まなくとも良く、固体砥粒よりもはるかに機械的に柔らかい研磨パッドとの摩擦によってCMPが進むために研磨傷は劇的に低減される。本発明の金属用研磨液は、含フッ素化合物及び水を必須成分とする。必要に応じて金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性高分子を含むことができる。固体砥粒は実質的に含まれなくとも良いが、使用することもできる。

【0018】本発明における金属用研磨液の金属の酸化剤は、水溶性高分子を含有する場合には、濃度が0.01～1.5重量%であると好ましい。水溶性高分子は、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物或いはその酸化膜表面に吸着するために、高いCMP速度が得られる酸化剤濃度範囲が小さくなる。また、水溶性高分子は、特に窒化タンタルや窒化チタン等の窒化化合物膜の表面に吸着し易いために、窒化タンタルや窒化チタン等の窒化化合物膜のCMP速度が小さくなる。一方、水溶性高分子は、金属の表面保護膜形成効果を有し、ディッシングやエロージョン等の平坦化特性を向上させる。

【0019】含フッ素化合物としては、以下の群から選ばれたものが適している。トリフルオロ酢酸、トリフルオロプロピオン酸、F-酪酸、F-ヘキサン酸、F-オクタン酸、F-デカン酸、F-ドデカン酸、トリフルオロアクリル酸、ペンタフルオロ安息香酸、ペンタフルオロフェノール、トリフルオロ酢酸ナトリウム、トリフルオロ酢酸カリウム、トリフルオロ酢酸アンモニウム、トリフルオロプロピオン酸ナトリウム、トリフルオロプロピオン酸カリウム、トリフルオロプロピオン酸アンモニウム、F-酪酸ナトリウム、F-酪酸カリウム、F-酪酸アンモニウム、F-ヘキサン酸ナトリウム、F-ヘキサン酸カリウム、F-ヘキサン酸アンモニウム、F-オクタン酸ナトリウム、F-オクタン酸カリウム、F-オクタン酸アンモニウム、F-デカン酸ナトリウム、F-デカン酸カリウム、F-デカン酸アンモニウム、F-ドデカン酸ナトリウム、F-ドデカン酸カリウム、F-ドデカン酸アンモニウム、トリフルオロアクリル酸ナトリウム、トリフルオロアクリル酸カリウム、トリフルオロアクリル酸アンモニウム、ペンタフルオロ安息香酸ナトリウム、ペンタフルオロ安息香酸カリウム、ペンタフルオロ安息香酸アンモニウム、ペンタフルオロフェノールナトリウム、ペンタフルオロフェノールカリウム、ペンタフルオロフェノールアンモニウム等の有機フッ素化合物及びそれらのアンモニウム塩；フッ化水素酸、フルオロリン酸、ヘキサフルオロ珪酸、テトラフルオロ硼酸、ヘキサフルオロチタン酸、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アンモニウム、二フッ化水素アンモニウム、二フッ化水素カリウム、フルオロリン酸ナトリウム、フルオロリン酸カリウム、フルオロリン酸アンモニウム、ヘ

キサフルオロ珪酸ナトリウム、ヘキサフルオロ珪酸カリウム、ヘキサフルオロ珪酸アンモニウム、テトラフルオロ硼酸ナトリウム、テトラフルオロ硼酸カリウム、テトラフルオロ硼酸アンモニウム、ヘキサフルオロチタン酸ナトリウム、ヘキサフルオロチタン酸カリウム、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム等の無機フッ素化合物及びそれらのアンモニウム塩が挙げられる。但し、適用する基体が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。基板がガラス基板等である場合はその限りではない。その中でもF-酪酸、F-ヘキサン酸、F-オクタン酸、F-デカン酸、F-ドデカン酸、トリフルオロアクリル酸、ペンタフルオロ安息香酸がより好ましい。

【0020】本発明の金属用研磨液には、金属の酸化剤を添加しても良い。金属の酸化剤としては、過酸化水素( $H_2O_2$ )、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。基板が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないため、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基板が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

【0021】本発明の金属用研磨液には、酸化金属溶解剤を添加しても良い。酸化金属溶解剤は、水溶性のものが望ましい。以下の群から選ばれたものの水溶液が適している。ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3, 3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等、及びそれらの有機酸のアンモニウム塩等の塩、硫酸、硝酸、アンモニア、アンモニウム塩類、例えば過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム等、クロム酸等又はそれらの混合物等が挙げられる。これらの中ではギ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸が銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれた少なくとも1種の金属層を含む積層膜に対して好適である。これらは保護膜形成剤とのバランスが得やすい点で好ましい。特に、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸については実用的なCMP速度を維持しつつ、エッチング速度を効果的に抑制できるという点で好ましい。

【0022】本発明の金属用研磨液には、保護膜形成剤

を添加しても良い。保護膜形成剤は、以下の群から選ばれたものが好適である。アンモニア；ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピレンジアミン等のアルキルアミンや、エチレンジアミンテトラ酢酸（EDTA）、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム及びキトサン等のアミン；グリシン、L-アラニン、β-アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-プロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-リシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アロトレオニン、L-ホモセリン、L-チロシン、3, 5-ジヨード-L-チロシン、β-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、4-ヒドロキシー-L-プロリン、L-シスチン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-シスチン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-シスチン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、δ-ヒドロキシー-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、L-トリプトファン、アクチノマイシンC1、アパミン、アンギオテンシンI、アンギオテンシンII及びアンチパイン等のアミノ酸；ジチゾン、クプロイン（2, 2'-ビキノリン）、ネオクプロイン（2, 9-ジメチル-1, 10-フェナントロリン）、バソクプロイン（2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン）及びキューペラゾン（ビスシクロヘキサノンオキサリヒドラゾン）等のイミン；ベンズイミダゾール-2-チオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオブチル酸、2-メルカプトベンゾチアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2, 3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-メトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-ブトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-オクチルオキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、N-(1, 2, 3-ベンゾチアゾリル-1-メチル)-N-(1, 2, 4-トリアゾリル-1-メチル)-2-エチルヘキシルアミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾチアゾリル)メチル]ホスホン酸等のアゾール；ノニルメルカプタン、ドデシ

ルメルカプタン、トリアジンチオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール等のメルカプタン；及びグルコース、セルロース等の糖類が挙げられる。その中でもキトサン、エチレンジアミンテトラ酢酸、L-トリプトファン、キューペラゾン、トリアジンジチオール、ベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシルベンゾトリアゾールブチルエステル、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾールが高いCMP速度と低いエッチング速度を両立する上で好ましい。

【0023】本発明の金属用研磨液には、水溶性高分子を添加しても良い。水溶性高分子としては、以下の群から選ばれたものが好適である。アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カードラン及びブルラン等の多糖類；グリシンアンモニウム塩及びグリシンナトリウム塩等のアミノ酸塩；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ(p-スチレンカルボン酸)、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマ等が挙げられる。但し、適用する基板が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。基板がガラス基板等である場合はその限りではない。その中でもペクチン酸、寒天、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドン、それらのエステル及びそれらのアンモニウム塩が好ましい。

【0024】本発明の金属用研磨液には、砥粒を添加しても良い。砥粒としては、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、炭化珪素等の無機物砥粒、ポリスチレン、ポリアクリル、ポリ塩化ビニル等の有機物砥粒のいずれでもよいが、研磨液中での分散安定性が良く、CMPにより発生する研磨傷（スクラッチ）の発生数の少ない、平均粒径が100nm以下のコロイダルシリカまたはコロイダルアルミナが好ましい。平均粒径は、バリア層の研磨速度がより大きくなり、二酸化シリコンの研磨速度がより小さくなる20nm以下がより好ましい。コロイダルシリカはシリコンアルコキシドの加水分解または珪酸ナトリウムのイオン交換による製造方法が知られており、コロイダルアルミナは硝酸

アルミニウムの加水分解による製造方法が知られている。

【0025】本発明を適用する金属膜としては、銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物（以下銅合金という）から選ばれた少なくとも1種を含む積層膜である。

【0026】本発明における含フッ素化合物成分の配合量は、金属用研磨液の総重量100gに対して0.0001～0.005molとすることが好ましく、0.00005～0.0025molとすることがより好ましく、0.0005～0.0015molとすることが特に好ましい。この配合量が0.005molを超えると、絶縁膜のCMP速度抑制が困難となる傾向がある。

【0027】本発明では金属の酸化剤を添加することもできる。酸化剤成分の配合量は、金属用研磨液の総重量100gに対して、0.003～0.7molとすることが好ましく、0.03～0.5molとすることがより好ましく、0.2～0.3molとすることが特に好ましい。この配合量が、0.003mol未満では、金属の酸化が不十分でCMP速度が低く、0.7molを超えると、研磨面に荒れが生じる傾向がある。

【0028】本発明では酸化金属溶解剤を添加することもできる。本発明における酸化金属溶解剤成分の配合量は、金属用研磨液の総重量100gに対して0～0.005molとすることが好ましく、0.00005～0.0025molとすることがより好ましく、0.0005～0.0015molとすることが特に好ましい。この配合量が0.005molを超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

【0029】本発明では保護膜形成剤を添加することもできる。保護膜形成剤の配合量は、金属用研磨液の総重量100gに対して0.0001～0.05molとすることが好ましく0.0003～0.005molとすることがより好ましく、0.0005～0.0035molとすることが特に好ましい。この配合量が0.0001mol未満では、エッチングの抑制が困難となる傾向があり、0.05molを超えるとCMP速度が低くなってしまう傾向がある。

【0030】本発明では水溶性高分子を添加することもできる。水溶性高分子の配合量は、金属用研磨液の総重量100gに対して0.001～0.3重量%とすることが好ましく0.003～0.1重量%とすることがより好ましく0.01～0.08重量%とすることが特に好ましい。この配合量が0.001重量%未満では、エッチング抑制において保護膜形成剤との併用効果が現れない傾向があり0.3重量%を超えるとCMP速度が低下してしまう傾向がある。水溶性高分子の重量平均分子量は500以上とすることが好ましく、1500以上とすることがより好ましく5000以上とすることが特に好ましい。重量平均分子量の上限は特に規定するものではないが、溶解性の観点から500万以下である。重量

平均分子量が500未満では高いCMP速度が発現しない傾向にある。本発明では、水溶性高分子の重量平均分子量が500以上の重量平均分子量が異なる少なくとも2種以上を用いることが好ましい。同種の水溶性高分子であっても、異種の水溶性高分子であってもよい。

【0031】本発明では砥粒を添加することもできる。砥粒の配合量は、金属用研磨液の総重量100gに対して0.01～10重量%とすることが好ましく、0.05～5重量%とすることがより好ましい。0.05～1重量%とすることが特に好ましい。この配合量が0.01重量%未満では砥粒を含有する効果がなく、10重量%を超えるとCMPによる研磨速度は飽和し、それ以上加えても増加が見られない。

【0032】本発明の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法である。研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダと研磨布（パッド）を貼り付けた（回転数を変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は基板が飛び出さないように200rpm以下の低回転が好ましい。被研磨膜を有する半導体基板の研磨布への押し付け圧力が9.8～98KPa（100～1000gf/cm<sup>2</sup>）であることが好ましく、CMP速度のウエハ面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、9.8～49KPa（100～500gf/cm<sup>2</sup>）であることがより好ましい。研磨している間、研磨布には金属用研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。研磨終了後の半導体基板は、流水中でよく洗浄後、スピンドライ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

（金属用研磨液の作製）含フッ素化合物もしくは酸0.4重量部に水100重量部を加えて溶解したものを金属用研磨液とした。また、過酸化水素水を加える場合は水の一部を過酸化水素水（試薬特級、30重量%水溶液）に置き換えて配合し、所望の濃度が得られるようにした。また、ベンゾトリアゾール（BTA）を加える場合はBTA0.2重量部（固形分量）をBTA1重量%水溶液の形で加え、水溶性高分子を加える場合は0.05重量部（固形分量）を加え、砥粒を加える場合は1.0重量部を加えた。BTA、水溶性高分子及び砥粒を加え



る場合も金属用研磨液の総重量が103.4重量部となるように最初に加える水の重量部を調整した。各研磨液のpHは、酸もしくはアンモニアで微調整していずれも $3.0 \pm 0.05$ の範囲内になるようにした。

【0034】実施例1～4及び比較例1～2では、表1に記した組成の上記金属用研磨液を用いて、下記の研磨条件でCMPした。

(研磨条件)

基板：厚さ200nmのタンタル膜を形成したシリコン基板

厚さ100nmの窒化タンタル膜を形成したシリコン基板

厚さ1 $\mu$ mの二酸化シリコン膜を形成したシリコン基板

厚さ1 $\mu$ mの銅膜を形成したシリコン基板

研磨パッド：(IC1000 (ロデール社製))

独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹脂

研磨圧力：24.5KPa (250gf/cm<sup>2</sup>)

基板と研磨定盤との相対速度：18m/min (研磨品の評価)

CMP速度：銅膜のCMP前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

エッチング速度：攪拌した金属用研磨液(室温、25℃、攪拌100rpm)への浸漬前後の銅層膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

ディッシング量：二酸化シリコン中に深さ0.5 $\mu$ mの溝を形成して、公知のスパッタ法によってバリア層とし\*

\*て厚さ50nmの窒化タンタル膜を形成し、同様にスパッタ法により銅膜を形成して公知の熱処理によって埋め込んだシリコン基板を用いて2段研磨を行い、触針式段差計で配線金属部幅100 $\mu$ m、絶縁膜部幅100 $\mu$ mが交互に並んだストライプ状パターン部の表面形状から、絶縁膜部に対する配線金属部の膜減り量を求めた。銅用の1段目研磨液としては、窒化タンタルに対する銅の研磨速度比が十分大きい銅または銅合金用の研磨液を使用して研磨した。1段目研磨後に、絶縁膜部上にバリア層が露出した状態で測定したディッシング量が、50nmになるように基板サンプルを作製し、絶縁膜部でバリア層がなくなるまで2段研磨した。

シニング量：上記ディッシング量評価用基板に形成された配線金属部幅4.5 $\mu$ m、絶縁膜部幅0.5 $\mu$ mが交互に並んだ総幅2.5mm幅のストライプ状パターン部の表面形状を触針式段差計により測定し、ストライプ状パターン周辺の絶縁膜フィールド部に対するパターン中央付近の絶縁膜部の膜減り量を求めた。

1段目研磨後に、絶縁膜部上にバリア層が露出した状態で測定したシニング量が、20nmになるように基板サンプルを作製し、絶縁膜部でバリア層がなくなるまで2段研磨した。実施例1～4及び比較例1～2のCMPによる研磨速度及び研磨速度比を表1に示した。また、ディッシング量とシニング量を表2に示した。

【0035】

【表1】

項目	酸	過酸化水素濃度 (wt%)	ETA濃度 (wt%)	砥粒	水溶性高分子 (分子量 MW)	CMP 研磨速度 (nm/min) (研磨速度比: /Cu)			
						Ta	TaN	Cu	SiO <sub>2</sub>
実施例1	フッ化水素酸	0	0	なし	なし	39.0	51.8	2.5	3.9
						26.00	34.53		
実施例2	F-酸	0.15	0	なし	なし	28.7	46.2	9.4	2.2
						3.05	4.91		
実施例3	トリフルオロクロム酸	3.0	0.2	なし	なし	13.2	16.9	4.6	2.3
						2.87	3.67		
実施例4	ペンタフルオロ安息香酸	0.15	0.2	なし	なし	23.9	34.8	2.9	1.1
						8.24	12.00		
比較例1	シュウ酸	0.15	0.2	コロイダルシリカ	なし	36.5	47.9	20.5	0.9
						1.78	2.34		
比較例2	コハク酸	0	0.2	$\gamma$ -アルミナ	なし	49.2	53.4	11.6	3.5
						4.24	4.60		

【0036】

【表2】

15				16		
項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
ディッシング量(nm)	20	75	50	30	90	80
シニング量(nm)	130	40	40	25	30	200

【0037】比較例1に示したように含フッ素化合物でないシュウ酸を使用すると、実施例4に比べて銅のCMP速度（研磨速度）が高くなりバリア層／銅の研磨速度比が低くなる。また、比較例2に示すように酸化剤である過酸化水素をなしにしてγ-アルミナを砥粒として用いると、実施例2及び4に比べて銅のCMP速度（研磨速度）は変わらずバリア層／銅の研磨速度比が高くなるが、ディッシング量は大きく、絶縁膜SiO<sub>2</sub>の研磨速度が高いためシニング量も大きくなる。これらに対し、実施例1～4に示したように、含フッ素化合物を使用す\*

\*ると、砥粒を含まないのにも関わらず、バリア層のCMP速度を高くでき、絶縁膜の研磨速度及びシニング量は小さい研磨特性を発現できる。しかも、BTA量を増やすことにより銅のCMP速度の低減が可能のため、ディッシング量も減らすことができ、高平坦化できる。

#### 【0038】

【発明の効果】本発明の金属用研磨液は、含フッ素化合物を含むことにより高いCMP速度を発現し信頼性の高い埋め込みパターンを形成することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H O 1 L 21/306		H O 1 L 21/306	M
// H O 1 L 21/3205		21/88	K
(72)発明者 寺崎 裕樹		F ターム(参考)	3C058 AA07 CA04 CB10 DA02 DA17
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内			4K057 WA11 WB04 WB08 WB11 WE02
(72)発明者 倉田 靖			WE07 WE11 WE25 WE30 WG03
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内			WG10
(72)発明者 五十嵐 明子			5F033 HH21 HH32 MM13 QQ48 QQ50
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内			WW00 XX00
			5F043 AA26 BB30 DD16 DD30 FF07
			GG02